

# 高分解能電子エネルギー分析電子顕微鏡の開発とフ ラーレンへの応用

著者	葛尾 竜一
号	37
学位授与番号	1349
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/38202">http://hdl.handle.net/10097/38202</a>

氏名・（本籍）	くず お りゅう いち 葛 尾 竜 一
学 位 の 種 類	博 士（理 学）
学 位 記 番 号	理博第 1349 号
学位授与年月日	平 成 6 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研 究 科 専 攻	東北大学大学院理学研究科 （博士課程）物理学第二専攻
学位論文題目	高分解能電子エネルギー分析電子顕微鏡の開発とフラージェン への応用
論文審査委員	（主査） 教 授 佐 藤 繁 教 授 田 中 通 義 教 授 河 野 省 三

## 論 文 目 次

- 1 序論
  - 1.1 はじめに
  - 1.2 EELS 装置の歴史的背景
  - 1.3 高分解能電子エネルギー分析電子顕微鏡の開発の意義
  - 1.4 本研究の目的
- 2 電子エネルギー損失分光法の理論
  - 2.1 はじめに
  - 2.2 入射電子の固体中でのエネルギー損失と損失関数
  - 2.3 価電子励起スペクトル
  - 2.4 内殻電子励起スペクトル
  - 2.5 Kramers-Kronig 解析
- 3 高分解能電子エネルギー分析電子顕微鏡
  - 3.1 装置開発の基本方針

- 3.2 ウィーンフィルター
- 3.3 高分解能電子エネルギー分析電子顕微鏡の構成
- 3.4 高分解能電子エネルギー分析電子顕微鏡の性能
- 4 スペクトル解析
  - 4.1 はじめに
  - 4.2 スペクトルの前処理
  - 4.3 多重散乱の除去
  - 4.4 損失関数の導出と Kramers-Kronig 解析
  - 4.5 分解能向上処理
- 5 フラーレンの研究
  - 5.1 はじめに
  - 5.2 ダイヤモンド
  - 5.3 グラファイト
  - 5.4 フラーレン
  - 5.5 アルカリ金属をドーブしたフラーレン
  - 5.6 カーボンナノチューブ
- 6 結論
- 7 謝辞

# 論文内容要旨

電子顕微鏡法の最大の特徴は物質の局所構造の解析にある。近年、電子エネルギー損失分光法 (Electron Energy-Loss Spectroscopy; EELS) の機能を備えたいわゆる分析電子顕微鏡が開発され、物質評価を多角的に行うことが可能になってきた。EELS を電子顕微鏡に付加することにより、電子顕微鏡像および電子回析図形の微小領域からのスペクトルを得ることができる。しかし、通常の分析電子顕微鏡では十分なエネルギー分解能が得られないため、高いエネルギー分解能を必要とする電子系や格子系の研究は不可能であった。また EELS 専用装置は通常の分析電子顕微鏡と比べ高いエネルギー分解能を有するが、物質の微小領域を同定してその場所からの電子エネルギー損失スペクトルを得ることができなかった。

そこで1986年より、文部省の「民間等の共同研究」のプロジェクトとして日本電子（株）と共同で、高い空間分解能と高いエネルギー分析能を合わせもつ高分解能電子エネルギー分析電子顕微鏡の開発を行ってきた。

## 1. 高分解能電子エネルギー分析電子顕微鏡の開発

本装置は JEM-1200EX 透過型電子顕微鏡をベースとしてアナライザーとモノクロメータ、および検出器を装着したものである。この装置の概略図を図1に示す。アナライザーおよびモノクロメータには減速型ウィーンフィルターを用いた。電子銃にはエネルギー幅が狭く、輝度の高い電界放出型電子銃 (Field-Emission Gun; EFG) を用いた。また検出器には微弱光の検出に優れた CCD カメラを用いて 2 次元画像として取り込むパラレル検出とした。

本装置の開発に当たっては、この装置の心臓部であるスペクトロメータ (減速型ウィーンフィルター) の光学特性の解析を行い、その性能を評価し、使用に際しての最適条件を決定した。また、性能を評価した結果をフィードバックすることにより、より高性能なウィーンフィルターの製作に寄与した。モノクロメータへの電子の入射条件を決定する収束レンズとアナライザーから出射した損失スペクトルを蛍光板上に結像させる中間レンズおよび投影レンズの特性評価も行い、使用に際しての最適条件を決定した。これらを通して、装置のエネルギー分解能の向上に寄与した。

現在までのところ、本装置の実空間分解能は  $100\text{ nm}\phi$ 、逆空間分解能は  $1.7\text{ nm}^{-1}\phi$  で、エネルギー分解能はビームのみで  $15\text{ meV}$ 、試料を挿入して  $30\text{ meV}$  を達成している。この値は透過型 EELS としては世界最高のものである。

## 2. スペクトル解析ソフトウェアの開発

EELS で得られるスペクトルは損失関数、すなわち誘電関数の逆数の虚数部のマイナス ( $\text{Im}[-1/\epsilon]$ ) に比例するので、そのままでは解釈が難しい。本研究では得られた電子エネルギー損失スペクトルの解析を行うソフトウェアの開発を独自に行った。

このソフトウェアは、固体中で電子が多重散乱を起こすことによって出現する副次的なピークを取り除く解析手法、損失関数の導出、損失関数から Kramers-Kronig 解析を行って誘電関数を導出するプログラムなどである。これらのソフトウェアを用いてスペクトル解析を行うことによって、光学定数や電子の結合状態密度などを得ることができ、光学的な測定で得られるスペクトルやバンド計算結果との比較ができるようになった。

また測定されたスペクトルの分解能向上処理に従来まで使われてきた deconvolution 法 (フーリエ変換法) の問題点を指摘し、この分解能向上処理に最大エントロピー法を初めて応用した。その結果、雑音の増幅という従来法の欠点を取り除くことができ、スペクトル分解能向上処理に有効であることを示した。

### 3. フラーレンとカーボンナノチューブへの応用

炭素原子60個以上集まって巨大分子を形成するフラーレンは新しい炭素同素体として注目されている。とくに  $C_{60}$  は K や Rb などのアルカリ金属をドーピングすることで超伝導体になることが報告されており、その特異な物性に興味が集まっている。本研究ではこの装置を応用して3種類のフラーレン ( $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{84}$ ) の電子構造の研究を行った。

これらのフラーレンから電子エネルギー損失スペクトルを得て、他の炭素同素体であるグラファイトやダイヤモンドと比較した。その結果を図2に示す、フラーレンはグラファイトと同様、 $\pi$  プラズモンと  $\pi+\sigma$  プラズモンにもとづく2つのピークを示し、そのピーク位置はグラファイトよりもわずかに低い。またこれらのプラズモンピークの他に、フラーレンのもつ複雑なバンド構造に対応したバンド間遷移に対応するいくつかの微細構造がみられる。

これらのバンド間遷移をより正確にみるために、Kramers-Kronig 解析によって誘電関数の虚数部  $\epsilon_2$  を求めた。その結果を図3に示す。 $C_{60}$  の場合、エネルギーバンド理論の計算から得られたバンド構造と比較すると、図中縦線で示した4つのピークはそれぞれ4つの  $\pi \rightarrow \pi^*$  遷移 ( $h_u \rightarrow t_{1g}$ ,  $g_g$ ,  $h_g \rightarrow t_{1u}$ ,  $h_u \rightarrow h_g$ ,  $g_g$ ,  $h_g \rightarrow t_{2u}$ ) に対応することがわかった。これらのピークは  $C_{60}$  から  $C_{70}$ ,  $C_{84}$  へと分子の対称性が低くなっていくにしたがってブロードになっていくという系統的な傾向も明らかになった。また最高占有準位 (HOMO) から最低非占有準位 (LUMO) へのバンドギャップ間の遷移に対応するスペクトルの立ち上がりが  $C_{60}$  で 1.7 eV,  $C_{70}$  で 1.8 eV,  $C_{84}$  で 1.2 eV に見られる。 $C_{60}$  のバンドギャップ間の遷移は光学的に禁制であるために光の吸収スペクトルでは測定することができない。本実験でバンドギャップが見えているのは、双極子遷移以外の遷移が許されるような大きな角度範囲のスペクトルを取り込んでいるためである。 $C_{60}$  に対して角度分解 EELS の測定を行うと、運動量移送  $\Delta q$  が大きくなるにつれて多重極子遷移が許されるようになり、バンドギャップ間の遷移に対応する立ち上がりの強度の増大が観察された。このバンドギャップの値は、高いエネルギー分解能を有する本装置を適用して初めて明らかになったものである。

また、炭素 K 吸収端のスペクトルを高分解能で得ることで Fermi 準位より上の非占有状態

の電子構造に関する情報が得られた。この結果は逆光電子分光やバンド計算の結果と良い一致を示すことがわかった。 $C_{60}$ と $C_{70}$ についてはアルカリ金属(K, Rb)をドーピングする実験を行い、ドーピング量の変化にともなう電子構造の変化を明らかにした。

カーボンナノチューブはグラファイト、ダイヤモンド、フラーレンに続く第4の炭素の新しい形態として注目を集めている。本研究ではカーボンナノチューブの電子構造の研究にこの装置を応用した。カーボンナノチューブはグラファイトシートが円筒状に幾層にも重なったグラファイトのチューブであり、その直径は数〜数十 nm と非常に微細なチューブである。そのためこの分析には非常に高い空間分解能が必要である。本装置は  $100\text{ nm}\phi$  という高い実空間分解能をもっているため、カーボンナノチューブ1本1本からの電子エネルギー損失スペクトルを得ることが可能である。

カーボンナノチューブから得られた電子エネルギー損失スペクトルにはグラファイトと同様  $\pi$  プラズモンと  $\pi+\sigma$  プラズモンにもとづくピークが観察されたほか、Kramers-Kronig 解析によって求めた  $\epsilon_2$  に現れるピークや、炭素 K 吸収端に現れる  $1s \rightarrow \pi^*$  遷移に対応するピークがグラファイトよりもブロードであることなどがわかった。これはグラファイトシートが円筒状になっていることで隣接  $\pi$  電子間の相互作用が大きくなり、 $\pi$  バンドの縮退が解けた結果であると考えられる。その他、カーボンナノチューブの直径に依存して  $\pi$  プラズモンのエネルギーが変化する等の結果が得られている。

物質の微小領域から高いエネルギー分解能で電子エネルギー損失スペクトルを得ることができる EELS 装置の開発に参加して装置を作り上げた。スペクトル解析のためのソフトウェアを独自に開発し、損失スペクトルの解釈を行えるようにした。本装置を応用してフラーレンとカーボンナノチューブの電子構造の研究を行い、フラーレンのバンドギャップ値を決定したり、カーボンナノチューブ1本1本を同定してスペクトルを得るなど、従来の分析電子顕微鏡では得ることのできなかった新しい情報を引き出し、より詳しい電子系の研究が可能であるということを明らかにした。

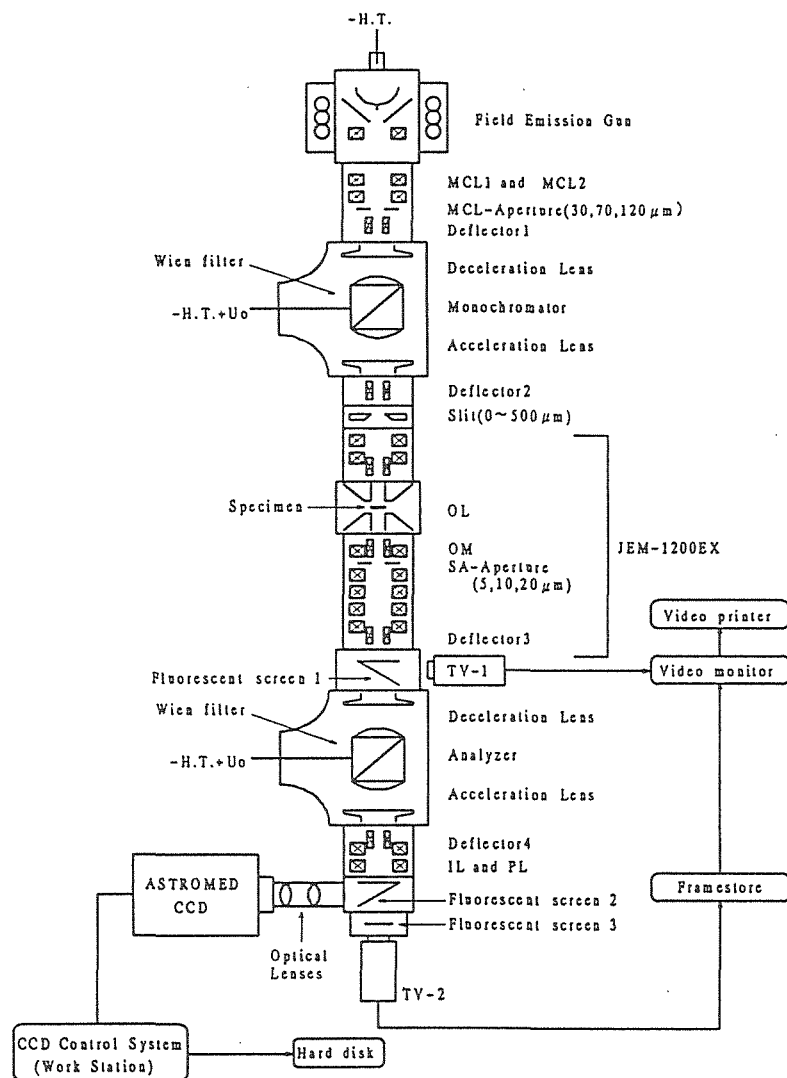


図1：本装置の概略図

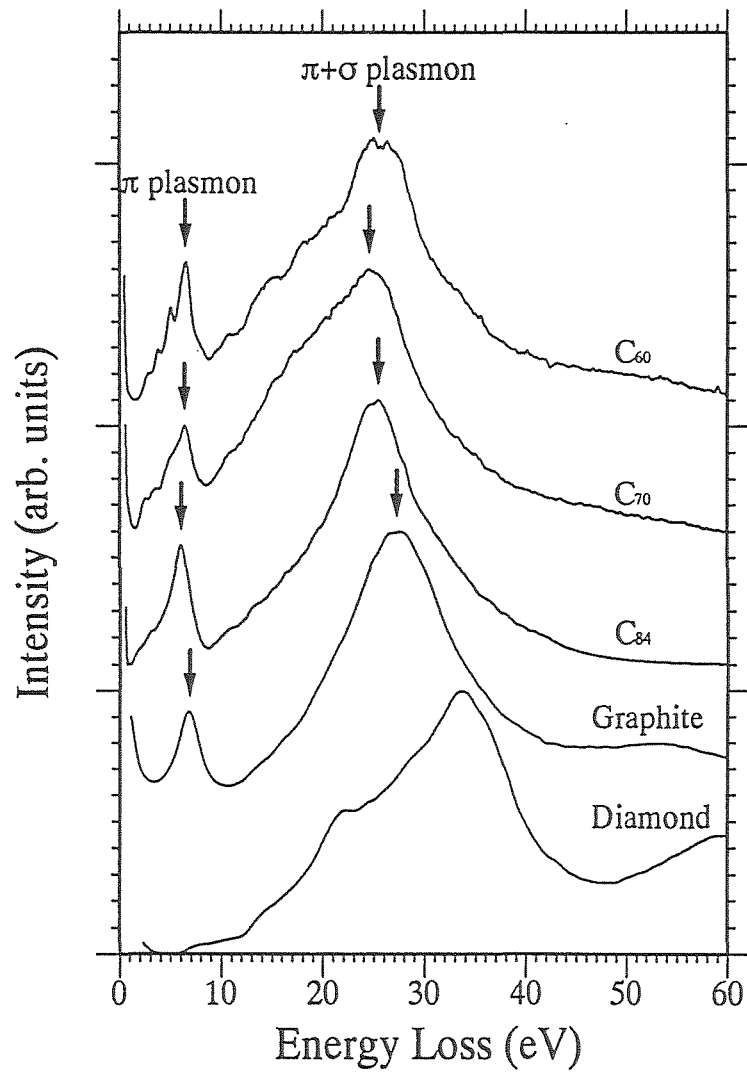


図 2：炭素同素体の電子エネルギー損失スペクトル



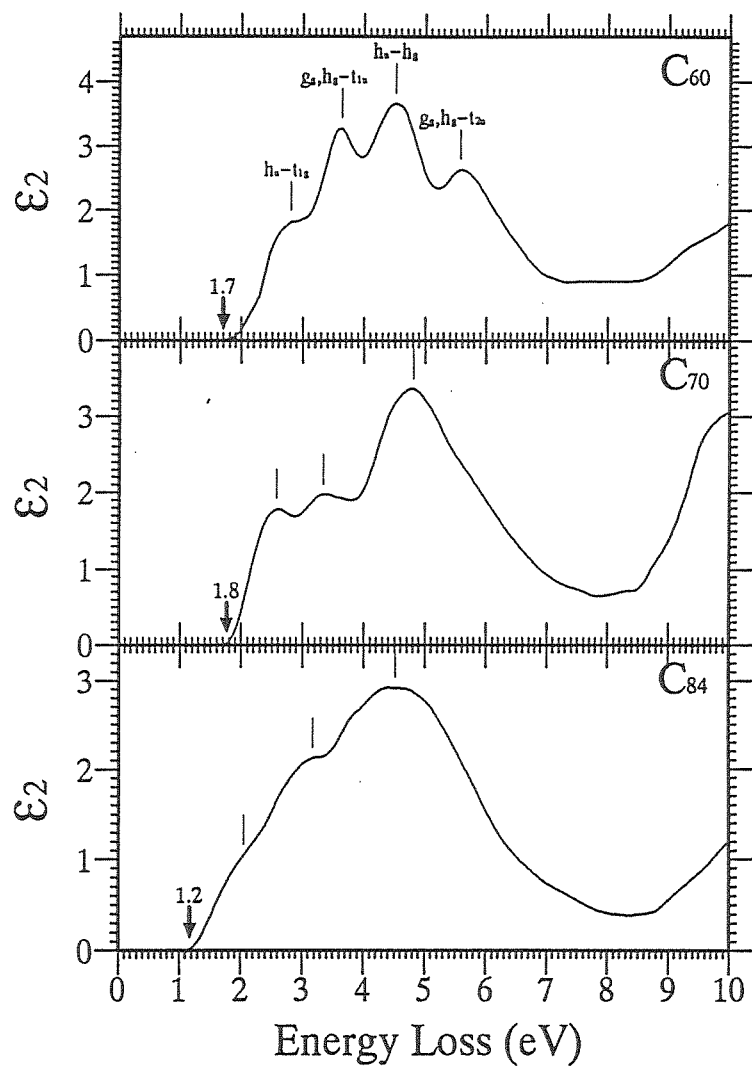


図 3 : フラーレンの誘電関数の虚数部  $\epsilon_2$

## 論文審査の結果の要旨

葛尾竜一提出の論文は高い空間分解能 ( $100\text{ nm}\phi$ ) と高いエネルギー分解能 ( $15\text{ meV}$ ) を合わせもった高分解能電子エネルギー分析電子顕微鏡を開発し、この装置をフラーレンやカーボンナノチューブに応用し、高いエネルギー分解能で損失スペクトルを得、その解析から、従来の分析電子顕微鏡では得ることのできなかった電子構造に関する知見を得たものである。

電子顕微鏡法の最大の特徴は物質の局所構造の解析にある。近年、電子エネルギー損失分光法 (EELS) の機能を付加したいわゆる分析電子顕微鏡が開発され、物質評価を多角的に行うことが可能になってきた。しかし、通常の実験電子顕微鏡では十分なエネルギー分解能が得られず、 $0.1\text{ eV}$  以下の高いエネルギー分解能を必要とする電子系や格子系の研究は不可能であった。1986年より日本電子(株)と共同で、高い空間分解能と高いエネルギー分解能を合わせもつ高分解能電子エネルギー分析電子顕微鏡を開発した。本装置は透過型電子顕微鏡をベースとしてアナライザーだけでなくモノクロメーター (減速型ウィーンフィルター) を装着したものである。電子銃には電界放出型電子銃を、検出器には CCD カメラを用いた。本装置の実空間分解能は  $100\text{ nm}\phi$ 、逆空間分解能は  $1.7\text{ nm}^{-1}\phi$  で、エネルギー分解能は入射ビームのみで  $15\text{ meV}$ 、試料を挿入して  $30\text{ meV}$  を達成した。この値は EELS としては世界最高のものである。

本研究ではさらにこの装置を応用してフラーレンをはじめとする炭素同素体の研究を系統的に行った。フラーレンから得た損失スペクトルには  $\pi$  プラズモンと  $\pi+\sigma$  プラズモンにもとづく2つのピークが観測され、そのピーク位置はグラファイトと比較してわずかに低かった。Kramers-Kronig 解析によって誘電関数を得た。その虚数部にフラーレンのもつ複雑なバンド構造に対応したバンド間遷移に対応するいくつかのピークを発見した。これらのピークは  $\text{C}_{60}$  から  $\text{C}_{70}$ 、 $\text{C}_{84}$  へと分子の対称性が低くなっていくにしたがってブロードになっていくという系統的な傾向を明らかにした。また最高占有準位 (HOMO) から最低非占有準位 (LUMO) へのバンドギャップ間の光学禁制遷移に対応する構造を角度分解 EELS によって測定し、そのバンドギャップの値が  $\text{C}_{60}$  で  $1.7\text{ eV}$ 、 $\text{C}_{70}$  で  $1.8\text{ eV}$  であることを明らかにした。また本装置のもつ高い空間分解能を生かしてカーボンナノチューブ1本から損失スペクトルを測定し、グラファイトとの違いを明らかにした。

以上の結果から、本装置は高いエネルギー分解能で電子エネルギー損失スペクトルを得て、従来の分析電子顕微鏡では得ることのできなかった新しい情報を引き出し、より詳しい電子系の研究が可能であることを示した。これらの成果は固体の電子構造の研究にきわめて重要な貢献をした価値の高いものであり、著者が自立して研究活動を行うに足る高度の研究能力と学識を有していることを示している。よって、葛尾竜一提出の論文は博士 (理学) の学位論文として合格と認める。